

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10218696  
PUBLICATION DATE : 18-08-98

APPLICATION DATE : 04-02-97  
APPLICATION NUMBER : 09021848

APPLICANT : SEIKO EPSON CORP;

INVENTOR : KUNO TADAAKI;

INT.CL. : C30B 1/02 C04B 35/628 C04B 35/49 C30B 29/32 H01L 41/187

TITLE : MULTI-COMPONENT-BASED CERAMIC MATERIAL AND PEROVSKITE-TYPE PZT CRYSTAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ceramic material by setting the content of an isotope having a specific mass number among the stable isotopes at a specific level for at least one element among the constituent elements of a multi- component-based ceramic so as to greatly improve its electromechanical properties as compared to the case with those constituted at naturally occurring isotope ratio.

SOLUTION: This multi-component-based ceramic material is composed of any elements A, B and oxygen O, expressed by the general formula  $ABO_3$  and characterized by that each of A, B and O contains  $\geq 90\%$  of a single stable isotope. In the case that this ceramic material is a piezoelectric substance, it affords an excellent piezoelectric substance with large piezoelectric constant. In the objective perovskite-type lead titanate zirconate(PZT) crystal, for all of the elements: Pb, Zr, Ti and O, each of the elements contains  $\geq 90\%$  of a single stable isotope, thereby, the PZT crystal affords an excellent PZT piezoelectric substance with large piezoelectric constant.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-218696

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>   | 識別記号 | F I                   |
|-----------------------------|------|-----------------------|
| C 3 0 B 1/02                |      | C 3 0 B 1/02          |
| C 0 4 B 35/628              |      | 29/32 A               |
| 35/49                       |      | C 0 4 B 35/00 B       |
| C 3 0 B 29/32               |      | 35/49 A               |
| H 0 1 L 41/187              |      | H 0 1 L 41/18 1 0 1 D |
| 審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁) |      |                       |

(21) 出願番号 特願平9-21848

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月4日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 青山 拓

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 宮下 悟

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 久野 忠昭

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 多成分系セラミックス材料およびペロブスカイト型P Z T結晶

(57) 【要約】

【課題】 従来技術による同位体制御セラミックス材料では、構造材としての性質、つまり材料の硬度が異なる点にのみしか言及しておらず、誘電率、その他の電気機械的性質等に与える同位体効果については検討されていないのが課題であった。

【解決手段】 多成分系セラミックス材料の構成元素のうち、少なくとも1元素については、該元素の安定同位体のうち特定の質量数をもつ同位体が90パーセント以上含有されることとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多成分系セラミックス材料において、その構成元素のうち、少なくとも1元素については、該元素の安定同位体のうち特定の質量数をもつ同位体が90パーセント以上含有されることを特徴とする多成分系セラミックス材料。

【請求項2】 任意の元素A、B及び酸素(O)から成り、一般式 $ABO_3$ で表される多成分系セラミックス材料において、A、B、及びOのそれぞれが、単一の安定同位体を90パーセント以上含有していることを特徴とする多成分系セラミックス材料。

【請求項3】 ペロブスカイト型チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)結晶において、構成元素である鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、及び酸素(O)の全ての元素に対して、それぞれの元素が単一の安定同位体を90パーセント以上含有することを特徴とするペロブスカイト型PZT結晶。

【請求項4】 請求項3記載のペロブスカイト型PZT結晶において、マグネシウム(Mg)、ニオブ(Nb)の両方若しくはいずれか一方を添加し、該PZT結晶のTi(Zr)サイト置換してなる結晶構造であることを特徴とするペロブスカイト型PZT結晶。

【請求項5】 請求項4記載のペロブスカイト型PZT結晶において、前記Mg、Nbそれぞれの元素について単一の安定同位体を90パーセント以上含有することを特徴とするペロブスカイト型PZT結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多結晶セラミックス材料で、その発現機能を最大限引き出すべく組成制御、とりわけ構成元素の同位体比制御がなされた多結晶セラミックス材料に関わる。

## 【0002】

【従来の技術】セラミックス材料の有する機能性を最大限に発揮させるためには、その組成制御や不純物制御が必要であることは言うまでもないことである。一般にここでいう組成制御とは、着目しているセラミックス材料を構成する成分の存在割合を意味し、その最小単位は元素である。ところで、近年、材料の物性や発現機能はこれらの元素を更に同位体レベルの組成の違いで、制御できることが明らかに成りつつある。例えば、特開平05-194089に示されているように、ダイヤモンドを構成する炭素同位体比を制御し、質量数が13であるC-13のみからなる人工的に製造されたダイヤモンドは、天然に存在するC-12を同位体主成分とするものと比べ硬度や熱伝導率が異なる。これはセラミックスではなく単一元素からなる結晶例、即ち単結晶であるが、多成分系セラミックスに関するものでは、例えば、特開昭02-160670に示されたものがある。これは対象材料としてはホウ素系セラミックスに限定されたもので、ホ

ウ素同位体比の制御でやはり材料硬度を改善しようというものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の従来技術による同位体制御セラミックス材料では、構造材としての性質、つまり材料の硬度が異なる点にのみしか言及してない。即ち、対象としている材料、とりわけセラミックスにおける他の性質(熱(電気)伝導、誘電率、その他の電気機械的性質等)に与える同位体効果については、全く検討されていないという問題点があった。このような同位体効果について鋭意研究を行ったところ、多成分系セラミックスにおいて、その同位体含有率を制御すると、それまでの天然同位体比で構成されたものに比べ、いろいろな性質が大きく異なるといった現象が見いだされのである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の多成分系セラミックス材料は、その構成元素のうち、少なくとも1元素については、該元素の安定同位体のうち特定の質量数をもつ同位体が90パーセント以上含有されることを特徴とする。また本発明の多成分系セラミックス材料は、任意の元素A、B及び酸素(O)から成り、一般式 $ABO_3$ で表される多成分系セラミックス材料において、A、B、及びOのそれぞれが、単一の安定同位体を90パーセント以上含有していることを特徴とする。また本発明のペロブスカイト型チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)結晶は、構成元素である鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、及び酸素(O)の全ての元素に対して、それぞれの元素が単一の安定同位体を90パーセント以上含有することを特徴とする。また本発明のPZT結晶は、前記記載のPZT結晶において、マグネシウム(Mg)、ニオブ(Nb)の両方若しくはいずれか一方を添加し、該PZT結晶のTi(Zr)サイト置換してなる結晶構造であることを特徴とする。また本発明のPZT結晶は、前記記載のPZT結晶において、前記Mg、Nbそれぞれの元素について単一の安定同位体を90パーセント以上含有することを特徴とする。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の詳細を実施例にて説明する。

【0006】(実施例1)シリコンウエハー(直径4インチ、厚み250ミクロン)上にスパッタによりPtを厚み0.2ミクロン形成させたものを用意し、これを後に使用する基板とした。次に、異なる同位体比に制御されたPb及びTiに対して、これらを所定濃度含有するゾル溶液を調整した。このゾル溶液を先に用意した基板上にスピコートし、180℃オーブンで10分間乾燥後、400℃オーブンで30分間脱脂を行った。さらに電気炉内で大気中450℃で30分間焼成を行い結晶化した。基板上に得られた膜状のチタン酸鉛、PbTiO

3 (PT) の厚みを測定したところ、膜厚は1ミクロンであった。X線回折により結晶性を調べたところ、ペロブスカイト型結晶であることが判明した。

【0007】PT薄膜の電気特性を評価するため、得られたPT薄膜の上部に0.1ミクロンのPt電極をスパッタにより形成した。

【0008】表1には、今回作製した同位体比の異なる試料に対して得られた特性評価結果を示す。

【0009】これより、セラミックス (PT) を構成する元素の同位体比で、特性が大きく異なることが明か

なった。PTは圧電体であり、その特性を示す圧電定数 (d31) が大きな値をとることが必要とされる。表1より、Pb及びTiの両者がそれぞれの同位体比において、単一同位体比が90パーセント以上 (酸素 (O) は天然同位体比でO-16が99.76パーセント) のとき、d31の値が大きく、PTの圧電体としての性質が優れていることが明かとなった。

【0010】

【表1】

| 試料番号 | Pb-208<br>含有率(モル%) | Ti-48<br>含有率(モル%) | d31<br>(pC/N) |
|------|--------------------|-------------------|---------------|
| 試料1  | 98                 | 98                | 250           |
| 試料2  | 95                 | 96                | 220           |
| 試料3  | 90                 | 90                | 205           |
| 試料4  | 52                 | 80                | 98            |
| 試料5  | 50                 | 74                | 96            |

【0011】(実施例2) シリコンウエハー (直径4インチ、厚み250ミクロン) 上にスパッタによりPtを厚み0.2ミクロン形成させたものを用意し、これを後に使用する基板とした。次に、異なる同位体比に制御されたPb、Ti及びZrに対して、これらを所定濃度含有するゾル溶液を調整した。このゾル溶液を先に用意した基板上にスピコートし、180℃オーブンで10分間乾燥後、400℃オーブンで30分間脱脂を行った。さらに電気炉内で大気中500℃で30分間焼成を行い結晶化した。基板上に得られた膜状のチタン酸ジルコン酸鉛、Pb (ZrxTi(1-x)) O3 (PZT) の厚みを測定したところ、膜厚は1ミクロンであった。X線回折により結晶性を調べたところ、ペロブスカイト型結晶であることが判明した。

【0012】PZT薄膜の電気特性を評価するため、得

られたPZT薄膜の上部に0.1ミクロンのPt電極をスパッタにより形成した。

【0013】表2には、今回作製した同位体比の異なる試料に対して得られた特性評価結果を示す。

【0014】これより、セラミックス (PZT) を構成する元素の同位体比で、特性が大きく異なることが明かとなった。PZTは圧電体であり、その特性を示す圧電定数 (d31) が大きな値をとることが必要とされる。表2より、Pb、TiおよびZrの全てがそれぞれの同位体比において、単一同位体比が90パーセント以上 (酸素 (O) は天然同位体比でO-16が99.76パーセント) のとき、d31の値が大きく、PZTの圧電体としての性質が優れていることが明かとなった。

【0015】

【表2】

| 試料番号 | Pb-208<br>含有率(モル%) | Ti-48<br>含有率(モル%) | Zr-90<br>含有率(モル%) | d31<br>(pC/N) |
|------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| 試料1  | 98                 | 98                | 99                | 265           |
| 試料2  | 95                 | 96                | 95                | 235           |
| 試料3  | 90                 | 90                | 90                | 220           |
| 試料4  | 52                 | 80                | 60                | 99            |
| 試料5  | 50                 | 74                | 52                | 98            |

【0016】(実施例3) シリコンウエハー (直径4インチ、厚み250ミクロン) 上にスパッタによりPtを厚み0.2ミクロン形成させたものを用意し、これを後に使用する基板とした。次に、異なる同位体比に制御されたPb、Ti及びZrに対して、これらを所定濃度含有する溶液を調整し、更に所定量のMg、Nb (Nb/

Mg=2、モル比) を添加しゾル溶液とした。このゾル溶液を先に用意した基板上にスピコートし、180℃オーブンで10分間乾燥後、400℃オーブンで30分間脱脂を行った。さらに電気炉内で大気中550℃で30分間焼成を行い結晶化した。基板上に得られた膜状の三成分系セラミックス、Pb (Mg1/3Nb2/3) O3-P

bZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN:PZ:PT=10:50:40、モル比)の厚みを測定したところ、膜厚は1ミクロンであった。X線回折により結晶性を調べたところ、ペロブスカイト型結晶であることが判明した。

【0017】このPMN-PZ-PT薄膜の電気特性を評価するため、得られた薄膜の上部に0.1ミクロンのPt電極をスパッタにより形成した。

【0018】表3には、今回作製した同位体比の異なる試料に対して得られた特性評価結果を示す。

【0019】これより、セラミックスを構成する元素の同位体比で、特性が大きく異なることが明かとなった。

本実施例で作製したセラミックスは圧電体であり、その特性を示す圧電定数(d<sub>31</sub>)が大きな値をとることが必要とされる。表3より、Pb、TiおよびZrの全てがそれぞれの同位体比において、単一同位体比が90パーセント以上(酸素(O)は天然同位体比でO-16が99.76パーセント)のとき、d<sub>31</sub>の値が大きく、従って圧電体としての性質が優れていることが明かとなった。

【0020】

【表3】

| 試料番号 | Pb-208<br>含有率(モル%) | Ti-48<br>含有率(モル%) | Zr-90<br>含有率(モル%) | Mg-24<br>含有率(モル%) | Nb-93<br>含有率(モル%) | d <sub>31</sub><br>(pC/N) |
|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| 試料1  | 98                 | 98                | 99                | 79                | 100               | 280                       |
| 試料2  | 95                 | 96                | 95                | 79                | 100               | 275                       |
| 試料3  | 90                 | 90                | 90                | 79                | 100               | 255                       |
| 試料4  | 52                 | 80                | 60                | 79                | 100               | 128                       |
| 試料5  | 50                 | 74                | 52                | 79                | 100               | 105                       |

【0021】(実施例4)シリコンウエハー(直径4インチ、厚み250ミクロン)上にスパッタによりPtを厚み0.2ミクロン形成させたものを用意し、これを後に使用する基板とした。次に、異なる同位体比に制御されたPb、Ti、Zr、Mg及びNbに対して、これらを所定濃度含有するゾル溶液を調整した。このゾル溶液を先に用意した基板の上にスピコートし、180℃オーブンで10分間乾燥後、400℃オーブンで30分間脱脂を行った。さらに電気炉内で大気中550℃で30分間焼成を行い結晶化した。基板上に得られた膜状の三成分系セラミックス、Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN:PZ:PT=10:50:40、モル比)の厚みを測定したところ、膜厚は1ミクロンであった。X線回折により結晶性を調べたところ、ペロブスカイト型結晶であることが判明した。このPMN-PZ-PT薄膜の電気特性を評価するため、得ら

れた薄膜の上部に0.1ミクロンのPt電極をスパッタにより形成した。

【0022】表4には、今回作製した同位体比の異なる試料に対して得られた特性評価結果を示す。

【0023】これより、セラミックスを構成する元素の同位体比で、特性が大きく異なることが明かとなった。本実施例で作製したセラミックスは圧電体であり、その特性を示す圧電定数(d<sub>31</sub>)が大きな値をとることが必要とされる。表4より、Pb、Ti、Zr、Mg及びNbの全てがそれぞれの同位体比において、単一同位体比が90パーセント以上(酸素(O)は天然同位体比でO-16が99.76パーセント)のとき、d<sub>31</sub>の値が大きく、従って圧電体としての性質が優れていることが明かとなった。

【0024】

【表4】

| 試料番号 | Pb-208<br>含有率(モル%) | Ti-48<br>含有率(モル%) | Zr-90<br>含有率(モル%) | Mg-24<br>含有率(モル%) | Nb-93<br>含有率(モル%) | d <sub>31</sub><br>(pC/N) |
|------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| 試料1  | 98                 | 98                | 99                | 98                | 100               | 306                       |
| 試料2  | 95                 | 96                | 95                | 96                | 100               | 302                       |
| 試料3  | 90                 | 90                | 90                | 90                | 100               | 301                       |
| 試料4  | 52                 | 80                | 60                | 85                | 100               | 129                       |
| 試料5  | 50                 | 74                | 52                | 75                | 100               | 101                       |

【0025】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、多成分系セラミックスの構成元素の同位体比を制御することによって、これまでの天然同位体比とは性質の異なるセ

ラミックスが得られることが明かとなった。PZTをはじめとする多成分セラミックス系圧電材料の構成元素の同位体比を制御し、特に各構成元素の同位体に占める特定の同位体比を著しく大きくした場合、圧電特性を大幅

に向上させることが可能となった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**